

PAT-NO: JP410004083A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10004083 A

TITLE: ANTICORROSIVE MATERIAL FOR  
SEMICONDUCTOR FABRICATION

PUBN-DATE: January 6, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ITOU, YUMIKO

AIDA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KYOCERA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP08155798

APPL-DATE: June 17, 1996

INT-CL (IPC): H01L021/3065, C01B021/06 , H01L021/205 ,  
H01L021/68 , C23C016/44

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an anticorrosive material having a higher corrosion resistance than  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$ , etc.

SOLUTION: A part of a product to be exposed to a fluorine corrosive gas such as  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{ClF}_3$  and  $\text{HF}$  or its plasma is made from a compd. thin film or single crystal. The product is e.g. a Si wafer clamp ring, upper electrode shield ring, or inner wall of a plasma

treating apparatus, etching apparatus, etc., for the  
semiconductor fabrication.  
The compd. is an oxide, nitride, carbide or fluoride of 3a  
elements on the  
periodic table, e.g. Sc, La, Ce, Eu and Dy.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-4083

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/3065		H 0 1 L 21/302	B
C 0 1 B	21/06		C 0 1 B 21/06	A
H 0 1 L	21/205		H 0 1 L 21/205	
	21/68		21/68	N
// C 2 3 C	16/44		C 2 3 C 16/44	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-155798

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月17日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 伊東 裕見子

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 会田 比呂史

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体製造用耐食性部材

(57) 【要約】

【課題】  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlN}$ 等よりも優れた耐食性を有する耐食性部材を提供する。

【解決手段】 半導体製造時に使用されるプラズマ処理装置やエッチング装置における  $\text{Si}$  ウエハ固定用のクランプリングや上部電極周りのシールドリング、装置内壁材などの、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{HF}$ 等のフッ素系腐食ガスまたはそのプラズマに曝される部位を、 $\text{Sc}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Dy}$ 等の周期律表第3a族元素の酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物などの化合物の薄膜や単結晶等によって形成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素系腐蝕ガスあるいはそのプラズマに曝される部位が、周期律表第3a族元素化合物からなることを特徴とする半導体製造用耐食性部材。

【請求項2】前記周期律表第3a族元素がSc, La, Ce, Eu, Dyの群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の半導体製造用耐食性部材。

【請求項3】前記化合物が、酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物、及びそれらの複合体からなることを特徴とする請求項1記載の半導体製造用耐食性部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素系腐蝕性ガスまたはそのプラズマに対して高い耐食性が要求される、半導体素子を製造するのに用いられるプラズマ処理装置、成膜装置内の内壁材、Si基板を支持する支持部材などの治具に適した耐食性部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体製造のドライプロセスやプラズマコーティングなど、プラズマの利用は近年急速に進んでいる。例えば、半導体製造プロセスでは、プラズマプロセスにおいて、特にデポジション、エッチング用やクリーニング用として、フッ素系のハロゲン系腐蝕ガスがその反応性の高さから多用されている。

【0003】また、装置内の内壁等の上記ガスやプラズマに接触する部分では、ガスやプラズマによる腐食を防止するために、従来からガラスや石英などのSiO<sub>2</sub>を主成分とする材料やステンレス、モネル等の耐食性金属が利用されている。

【0004】さらに、半導体製造装置において、Siウエハ等を保持するサセプタ材も腐食性ガスやプラズマと接触するために、従来より耐食性に優れたアルミナ焼結体やサファイア、AlNの焼結体又はこれらを基体表面にCVDコーティングしたものが使用されている。また、装置内のヒータとしても、グラファイトや、窒化硼素をコーティングしたヒータ等が用いられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来より用いられているガラスや石英ではプラズマ中の耐食性が不十分で消耗が激しく、フッ素に接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が必要とされる部材では表面が次第に白く曇って透光性が低下する等の問題が生じていた。

【0006】また、ステンレスなどの金属を使用した部材でも耐食性が不十分のため、腐食速度が速くまた不純物として製造物中に混入する不良品発生の原因となる。また、フッ素系ガスに対して耐食性に優れるとして利用の進んでいるアルミナ、AlN焼結体も高温でプラズマと接すると腐食が進行して焼結体の表面からの結晶粒子

の脱粒が生じ、やはりコンタミネーションの原因となる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、フッ素系腐蝕ガスまたはそのプラズマに対して優れた耐食性を有する材料の検討を行った結果、フッ素系腐蝕ガスまたはそのプラズマとの反応が進行すると表面にフッ化物が生成されること、およびそのフッ化物の安定性が耐食性に大きく影響を及ぼしていること、またフッ化物としては、周期律表第3a族元素のフッ化物は融点が高く、高温において安定であることから耐食性部材として周期律表第3a族元素化合物が好適であることを見出し本発明に至った。

【0008】即ち、本発明の半導体製造用耐食性部材は、上記の知見に基づき完成されたものであり、フッ素系腐蝕ガスまたはそのプラズマに接触する部位を、周期律表第3a族元素化合物によって構成することを特徴とするものである。

【0009】特に、前記周期律表第3a族元素がSc, Y, La, Ce, Yb, Eu, Dyの群から選ばれた少なくとも1種であること、さらに前記化合物が、酸化物、窒化物、炭化物、フッ化物、及びそれらの複合体からなることを特徴とするものである。

【0010】フッ素ガスまたはそのプラズマに曝される部位では、その表面はフッ化物になって蒸発し、消耗が進んでいく。本発明によれば、フッ素系ガスまたはそのプラズマに曝される部材を周期律表第3a族元素化合物により構成することによって、周期律表第3a族元素がフッ素との反応によって融点が高いフッ化物層を生成し、幅広い温度範囲で過酷なフッ素系ガス雰囲気での耐久性の向上が達成される。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の耐食性部材は、フッ素系ガスやフッ素系ガスを含むプラズマに曝される部材であり、フッ素系ガスとしては、SF<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、ClF<sub>3</sub>、HF等のガスであり、これらのガスが導入された雰囲気マイクロ波や高周波等を導入するとこれらのガスがプラズマ化される。

【0012】本発明によれば、このようなフッ素系ガスあるいはそのプラズマに曝される部位を、周期律表第3a族元素化合物から構成するものである。ここで、周期律表第3a族元素としては、Y、Scおよびランタノイド系元素であり、それらの中でもSc, La, Ce, Eu, Dyの群から選ばれた少なくとも1種は、フッ化物としての融点がそれら以外の元素に比較して高いことから最も望ましい。

【0013】また、周期律表第3a族元素化合物としては、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物、ScN、YNなどの窒化物、YCなどの炭化物、YF<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>などのフッ化物な

どが挙げられる。これらの化合物は、いずれもフッ素系腐蝕性ガスやプラズマに晒されると、いずれもフッ化物に変化する。

【0014】この耐食性部材は、所定の基体表面に前記周期律表第3a族元素化合物を周知の薄膜形成法によって被覆するのが緻密性の点で望ましい。その場合、基体の表面には厚み5〜500 $\mu\text{m}$ 、特に10〜200 $\mu\text{m}$ で形成するのがよい。それは、厚みが薄すぎると腐蝕性ガスによって腐蝕が進行した場合、耐食性の薄膜が消失して基体が露出してしまうためである。このような緻密な膜は、例えば、周知のゾルゲル法により液相を塗布し、

焼成した薄膜や、周知のCVD法やPVD法等の気相法により形成された薄膜であってもよい。

【0015】その他、周期律表第3a族元素化合物からなる単結晶や、緻密な焼結体から構成することも可能である。この場合、これらのバルク体はいずれも相対密度が98%以上、特に99%以上であることが望ましい。これは、ポイドが多く存在するほど耐食性が低下するためである。このような焼結体は、周期律表第3a族元素化合物の粉末を用いて所定形状に成形した後、この成形

体を焼成することによって作成することができるが、一

般に周期律表第3a族元素化合物は難焼結性であるために熱間静水圧焼成法などによって高圧ガス雰囲気を加しながら焼成することによって高密度化を図ることができる。

【0016】

【実施例】表1に示すような各種ガラス、焼結体、単結晶や、基体としてカーボンを用いてPVD法によって周期律表第3a族酸化物や窒化物、炭化物、フッ化物からなる厚み20 $\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。これらをRIEプラズマエッチング装置内に設置し、 $\text{CF}_4$ と $\text{O}_2$ との混合ガス( $\text{CF}_4 : \text{O}_2 = 9 : 1$ )、 $\text{Ar}$ と $\text{SF}_6$ との混合ガス( $\text{Ar} : \text{SF}_6 = 2 : 3$ )のいずれかを導入するとともに、13.56MHzの高周波を導入してプラズマを発生させた。このプラズマ中で最高3時間保持して、処理前後の材料の重量減少を測定し、その値から、1分あたりのエッチングされる厚み(エッチングレート)を算出した。また、試験後の表面を観察し、結果は表1に示した。

【0017】

【表1】

試料 No.	材料	形態	エッチング ガス種	エッチングレート (Å/min)	表面状態	評価
* 1	SiO <sub>2</sub> (石英)	ガラス	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	1220	白く曇る	×
* 2	SiO <sub>2</sub> (石英)	ガラス	SF <sub>6</sub> +Ar	890	白く曇る	×
* 3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	焼結体	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	1730	粉状(?)	×
* 4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	焼結体	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	85	スパット多数発生	△
* 5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	焼結体	SF <sub>6</sub> +Ar	82	スパット多数発生	△
* 6	AlN	焼結体	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	70	スパット多数発生	△
* 7	AlN	焼結体	SF <sub>6</sub> +Ar	71	スパット多数発生	△
* 8	AlF <sub>3</sub>	ガラス	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	120	白く曇る	△
9	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	2	変化なし	◎
10	ScN	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	3	変化なし	◎
11	ScC	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	4	変化なし	◎
12	ScF <sub>3</sub>	単結晶	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	4	変化なし	◎
13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	単結晶	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	12	変化なし	○
14	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	単結晶	SF <sub>6</sub> +Ar	15	変化なし	○
15	YN	PVD	SF <sub>6</sub> +Ar	15	変化なし	○
16	YC	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	14	変化なし	○
17	YF <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	20	変化なし	○
18	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	3	変化なし	◎
19	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD	SF <sub>6</sub> +Ar	5	変化なし	◎
20	LaF <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	8	変化なし	◎
21	LaN	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	7	変化なし	◎
22	CeO <sub>2</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	3	変化なし	◎
23	CeO <sub>2</sub>	PVD	SF <sub>6</sub> +Ar	5	変化なし	◎
24	CeC	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	6	変化なし	◎
25	CeF <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	3	変化なし	◎
26	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	16	変化なし	○
27	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	5	変化なし	◎
28	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PVD	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	4	変化なし	◎

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0018】表1の結果から明らかなように、従来から用いられているSiO<sub>2</sub> ガラス、窒化ケイ素質焼結体では、エッチングレートは500Å/minを越えるものであり、耐食性に優れた材料として知られるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体、AlN焼結体、AlF<sub>3</sub> では、150Å/min以下とエッチングレートは小さくなるが、本発明に基づく周期律表第3a族元素化合物では、エッチングレートは、20Å/min以下と飛躍的に耐食性が向上することがわかる。これらの中でも、特に、Sc、La、Ce、Eu、Dy化合物はいずれも10Å/min以下と\*

\*さらに優れた特性を示した。

【0019】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の半導体製造用耐食性部材は、フッ素系腐食性ガス及びそのプラズマに曝される部材として高い耐食性を有しており、具体的には半導体製造用として使用されるプラズマ処理装置やエッチング装置におけるSiウエハ固定用のクランプリングや上部電極周りのシールドリング、装置内壁材などに使用することによってこれらの部材の長寿命化を図ることができる。